

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-078827

(43)Date of publication of application : 22.04.1986

(51)Int.CI. C08G 63/16

(21)Application number : 59-202181

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 27.09.1984

(72)Inventor : MIZUMOTO SEIJI
HORIKAWA TAKESHI

(54) POLYESTER PLASTICIZER

(57)Abstract:

PURPOSE: To impart improved durability, efficiency of plasticization and low- temperature flexibility to a polyester, by using 2-methyl-1,3,-propanediol as a glycol component of the polyester.

CONSTITUTION: As a glycol component of a polyester, 2-methyl-1,3-propanediol (hereinafter abbreviated as MPG) is contained. A suitable amount of a glycol other than MPG may be used as a glycol component and an example of this glycol is 1,3-butylene glycol. This polyester is represented by general formula I or II (wherein G is a residue of MPG, D is a residue of a dibasic acid, L is a residue of a monobasic acid and A is a residue of a monoalcohol). As the dibasic acid in the formulae, a substituted aliphatic one, aromatic one, etc., can be used alone or as a mixture. As the monobasic acid or monoalcohol as a chain terminator, about 6W8 C saturated aliphatic ones can be used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

④日本国特許庁 (JP) ⑤特許出願公開
 ⑥公開特許公報 (A) 昭61-78827

⑦Int.Cl.
C 08 G 63/16

識別記号 庁内整理番号
6537-4J

⑧公開 昭和61年(1986)4月22日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑨発明の名称 ポリエステル系可塑剤

⑩特 願 昭59-202181

⑪出 願 昭59(1984)9月27日

⑫発明者 水元清治 姫路市網干区新在家940番地
 ⑬発明者 堀河武 姫路市余部区上余部500番地
 ⑭出願人 ダイセル化学工業株式会社 姫路市鉄砲町1番地
 会社

明細書

1. 発明の名称

ポリエステル系可塑剤

2. 特許請求の範囲

ポリエステルのグリコール成分として2-メチル-1,3-ブチジオールを含有するポリエステル系可塑剤。

3. 発明の詳細な説明

(発明の利用分野)

本発明は新規なポリエステル系可塑剤に関するものである。

(技術的背景)

可塑剤はそれ自身では剛硬な高分子化合物に添加して柔軟性、韌性、加工性、耐候性などを与え、使用目的に適合させるために用いられる。このうちポリエーテル系可塑剤は他の可塑剤に比べて耐久性(耐候性、耐熱性等)に優れている反面、その分子量の大きさに起因すると考えられる。可塑化効率の低さ

と低温柔軟性の乏しきが欠点となっている。

そこで本発明者はこれらの欠点を解決すべく検討研究の結果ポリエステル系可塑剤のグリコール成分として2-メチル-1,3-ブチジオール(以下単にM.P.Gと略称する)を用いることにより、特に耐久性に優れ、可塑化効率、低温柔軟性に關しても従来のポリエステル系可塑剤以上の性能を有するものを見出し本発明を完成した。

(発明の構成及び効果)

本発明におけるポリエステルは次の二種式中又は両で示される。



(I)

(II)

但し、式中GはM.P.Gの略語、Dは二塩基の略語。これは一塩基酸の母基、Aは一級アルコールの酸基を表わす。尚、本発明ではそのポリエステル中にあらわかでない限りM.P.Gに他のグリコールを併用してもよく、このようないくつかのグリコールとしては例えば1,2-ブチレン

ダリコール、1,9-アチレンジリコール、オキベンチルグリコール等が挙げられる。上記一式中々にかかるニ塩基酸としては例えばアジピン酸、アセタイン酸、セバシン酸等の飽和脂肪族ニ塩基酸またはフタノ、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ニ塩基酸またはその派生物等またはシクロヘキサンジカルボン酸等の閉環式ニ塩基酸の単独ないしは組合物が挙げられる。また、しかるにかかる一塩基酸または一価アルコールはポリエスチルの末端停止剤であり、詳しくは2~2.2摩尔しくは0.1~1.8の飽和脂肪族酸、または同じ族の飽和脂肪族アルコールであるが本発明のポリエスチルでは場合によつてはかかるも、かなくともよい。このような一塩基酸の代表的なものとしてはセブロン酸、カブリル酸、ラウリン酸、ミリチスル酸、ステアリン酸、ヤシ油脂肪酸等がある。

同じく一価アルコールとしてはイソヘプタノール、ヨーオクタノール、2-ニチルヘキ

ン等の水と共に溶けるが相溶しないような母媒の存在下または不存下で反応を行い、然るべき酸価またはヒドロキシ価が得られた時点で末端停止剤を加えて反応を続けることもできるポリエスチルの製造には広範な母媒を用いうるが既酸、リン酸、有機酸鉄、ピートルエンスルホン酸等の強性酸媒、アラクメナリチオネート、クトラエチルチタネートテトラリードロビルチオネート、テトラリードロビルチオネート、テトラメチルチオネート等のチタン化合物、ジブチル錫ジサウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジセテート等の錫化合物、マグキジタム、カルシウム、亜鉛等の酢酸塩と塗化アンチセントナタン化合物との組合せなどを挙げることができる。

通常これらの母媒の存在下大気圧で水が除去し得る程度に加熱して始められ、水の留出が完了するかまたは本質的に完了した時点で圧力を減じ過剰のグリコール及び末端停止剤

ゲノール、イソノテノール、インダノール、ステアリルアルコール等が代表例として挙げられる。

上記一式中、ヨリは2以上の整数好ましくは7~15の整数を表わす。本発明のポリエスチルの製造には従来からのポリニステル製造方法をそのまま適用することができる。すなわちジカルボン酸化合物とジオール化合物を直接重合させる方法、またはジカルボン酸の低級アルキルニステルあるいはハロゲン誘導体とジオール化合物とを反応させる方法のいずれによつても製造できる。例えば所望のコロイドを有するポリエスチルを得るためにニ塩基酸、グリコール及び末端停止剤を反応させる場合ニ塩基酸/グリコール/末端停止剤のモル比が重要であるがこのモル比は一様でなく使用するニ塩基酸、グリコール及び末端停止剤の種類により適当なモル比の選択が必要となる。また反応の初期においてはニ塩基酸とグリコールのみを例えばトルニン、ヤシ

を除離し続ける、通常反応の終了時において温度は200°Cと並後、圧力は1~10mmHgである。また必要に応じて着色助化剤、増白剤、耐光剤などの添加剤を加えることができる。

このようにして製造された本発明にかかる可塑剤は従来のポリエスチル系可塑剤に比べて優れた耐久性を有し、しかも可塑化効率、低屈折性に優れている。

本発明にかかる可塑剤は合成樹脂特にハロゲン含有樹脂の可塑剤として使用される。かかるハロゲン含有樹脂としては塗化ビニル系樹脂、塗化ビニリデン系樹脂、塗化ポリオレフィン等が挙げられる。また、本発明にかかる可塑剤は他のポリエスチル系可塑剤と全く同様にハロゲン含有樹脂の加工分野で使用されている周知の可塑剤、例えはフタル酸エスチル類、脂肪族ニ塩基酸エスチル類、脂肪族エスチル類、エボキシ化脂肪族ニスチル類、トリノリット酸エスチル類、塗化脂肪族ニスチル類、塗化パラフィン類、リン酸エス

タル触媒と併用することもできる。尚、本発明のMPG含有ポリエチレンは可塑剤に限らず潤滑剤、滑剤などの分野にも通用可能である。

(実施例)

次に実施例、比較例及び試験例に依り本発明をより詳細に説明するが本発明はこれらに限定されない。尚、以上の実施例及び比較例における部は全て重量部を示す。

実施例 1

アジピン酸146部、MPG87部及び反応触媒としてダブルアルキルキセイド965部を反応容器に入れ窒素ガス気流中攪拌下加熱し生成する水を過剰的に除去しながら6時間を要して180℃まで昇温した。ついで約1.0MPaに減圧し加熱を続けると温度を十分に下げた。當圧にもどして2-エチルヘキサノール45部、トキエン35部を加え180℃で加熱を続けると生成する水をトルエンと共沸させて逐次的に除去した。次いでその温度に保った。次いで210℃に昇温し減圧して表面を低下させると共に、最高2.5MPaに減圧して過剰のカルボン酸及び低沸点分を除去した後100℃に冷却して沪過しポリエチレン系可塑剤を得た。

比較例 2

比較のためMPGの代りにBG173部を用いる他の実施例2と同様にしてポリエチレン系可塑剤を得た。

実施例 3

アジピン酸219部及びMPG180部を反応容器に入れ窒素ガス気流中攪拌下加熱し生成する水を過剰的に除去しながら6時間を要して180℃まで昇温し、末段停止剤及び低沸点分を使用せずに燃焼が10以下になるまでその温度に保った。次いでその温度で減圧し表面を低下させた後0.5MPaまで減圧し過剰アルキノール分及び低沸点分を除去してポリエチレン系可塑剤を得た。

比較例 3

で最高約1.0MPaに減圧してトルエン、過剰のアルキノール分及び低沸点分を除去した後、100℃に冷却して沪過しポリエチレン系可塑剤を得た。

比較例 1-1

比較のためMPGの代りに1.2-ブロピレングリコール(以下PGと略称する)を84部用いる他の実施例1と同様にしてポリエチレン系可塑剤を得た。

比較例 1-2

比較のためMPGの代りに1.3-ブロピレングリコール(以下BGと略称する)を87部用いる他の実施例1と同様にしてポリエチレン系可塑剤を得た。

実施例 2

アジピン酸248部、MPG173部、ラフリン酸88部及び反応触媒として塩化亜鉛46部を反応容器に入れ窒素ガス気流中攪拌下加熱し生成水を過剰的に除去しながら180℃まで昇温し十分吸収が下がる

比較のためMPGの代りにBGを180部用いる他の実施例3と同様にしてポリエチレン系可塑剤を得た。

実施例 4

アジピン酸270部、MPG78部、BG78部及び反応触媒としてテトライソブチルカチオート46部を反応容器に入れ窒素ガス気流中攪拌下加熱し生成する水を過剰的に除去しながら6時間を要して180℃まで昇温した。次いで約1.0MPaに減圧し加熱を続けると温度を十分に下げた。當圧にもどして2-エチルヘキサノール40部、トキエン30部を加え、以下実施例3と同様にしてポリエチレン系可塑剤を得た。

比較例 4

比較のためグリコール成分としてBG173部を用いる他の実施例4と同様にしてポリエチレン系可塑剤を得た。

実施例 5

セバシン酸308部、MPG131部及

び風吹熱器としてテトラブチルチタノート0.85%を反応容器に入れ、高圧ガス乾燥中沸騰下加熱し生成する水を連続的に回収しながら3時間を要して180℃まで昇温した。次いで約20MPaに加圧し加熱を離れて強度を十分に下げた。右圧にもどし2-エチルヘキサノール5.5%、トルエン4.5%を加え以下実施例1と同様にしてポリエスチル系可塑剤を得た。

比較例5

比較のためBPGの代りにBGを13.1%右いる造は実施例1と同様にしてポリエスチル系可塑剤を得た。

以上の実施例、比較例で得たポリエスチル系可塑剤の粘度、強度、ヒドロキシル価を下記のようにして測定し、その結果を第一表に示した。引張強度：B型引張試験を行い25℃で測定した。測定値、ヒドロキシル価：JIS-Z-0020に準じて測定した。

試験例

実施例および比較例で得たポリエスチル系可塑剤6.0kg、ポリ塩化ビニル1.00kg、ステアリン酸バリウム1kgを混練機を用いて160℃で10分間混練しコンパウンドを作成した。次いで、このコンパウンドを160℃5分間でアレス成型し厚さ1.0mmのシートを作成した。これらのシートについて下記の物理試験を行い、その結果を第一表に示した。

(1)引張試験：JIS-K6723に準じて行い、JIS-K6901に規定された試験用油を使用した。引張強さの換算の小さい程、また伸びの換算の大きい耐耐油性が優れる。

(2)耐油性試験：JIS-K6723に準じて行い、JIS-K6901に規定された試験用油を使用した。引張強さの換算の小さい程、また伸びの換算の大きい耐耐油性が優れる。

(3)耐溶剤性試験：ASTM-D-1043-51に準じて行つた。混度が低い程低溶剤性に優れる。

これらの結果から明らかなるようだ。本発明によるポリエスチル系可塑剤は耐久性に優れ、しかも可塑化効率、底面柔軟性に優れている。

第一表 ポリエスチル系可塑剤の物理試験結果									
ポリエスチル 系可塑剤	粘度 (CPS 25℃)	ヒドロ キシル 価	セロソルブ キレート セラミド % (100% セラミド)	引張試験		耐油性試験		耐溶剤性試験	
				引張強さ kg/cm ²	伸び %	引張強さ kg/cm ²	伸び %	引張強さ kg/cm ²	伸び %
実施例1	2.600	0.64	4.5	108	216	390	103	98	-15
比較例1-1	2.850	0.78	5.5	123	227	255	110	92	-8
比較例1-2	2.700	0.83	5.3	118	223	250	112	89	-9
実施例2	3.200	0.72	6.1	112	228	350	101	99	-14
比較例2	3.050	0.61	7.1	129	233	336	106	95	-16
実施例3	2.800	1.04	212	134	241	346	104	96	-7
比較例3	2.500	1.12	235	152	256	320	108	92	-2
実施例4	3.100	0.36	7.2	123	242	360	105	97	-8
比較例4	3.100	0.48	8.4	134	240	340	108	94	-5
実施例5	2.550	0.44	8.2	107	223	400	105	98	-16
比較例5	2.690	0.51	9.8	115	237	375	113	89	-10